

247728/13

ASAHI GLASS KK

A82 L01 (A26)

ASAG 22.07.77

\*J5 4023-614

22.07.77-JA-007332 (22.02.79) C03c-17/22

Forming metal oxide films on glass - giving a prod. resistant to acid, alkali and scratching while avoiding explosions during the process

A(6-AE1, 12-B5, 12-W12D) L(1-G4).

are represented by % increases in visible ray transmission before and after the tests.

(2pp59)

The process comprises spraying a film-forming solution of a metal cpd. which forms the metal oxide by thermal decomposition, in an organic silicone cpd., e.g. dimethylpolysiloxane, methylphenylpolysiloxane, modified silicone oil, etc., on the surface of a glass plate at elevated temp. and thermally decomposing the metal cpd.

In an example, a glass plate heated at 600°C is placed in a spray booth at 200°C in air and sprayed with a film-forming soln. comprising 20 vol. % titanium acetylacetonate and 80 vol. % dimethylpolysiloxane (viscosity 10<sup>-3</sup>cs) in an amt. of 400 ml/min. under a pneumatic pressure of 5 kg/cm<sup>2</sup> by means of a spray gun. The glass coated with titanium oxide showed acid resistance ΔT=1.5% alkali resistance ΔT= 0.5% and scratching resistance ΔT=1.3% and no explosion during spraying, while glass sprayed with a soln. of 20 vol. % titanium acetylacetonate and 80 vol. % benzene shows corresponding resistances of 2.5, 6.3 and 3.5% with the possibility of explosion. The resistances

J54023614

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54—23614

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 03 C 17/22

識別記号

⑥日本分類  
21 B 3

庁内整理番号  
7106—4G

④公開 昭和54年(1979)2月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ガラス板面に金属酸化物被膜を形成する方法

⑫発明者 近藤佳明

横浜市戸塚区公田1231—3

同 鈴木康男

横須賀市公郷町5—42

⑪特 願 昭52—87332

⑫出 願 昭52(1977)7月22日

⑬発明者 向山魏

横浜市西区浜松町6—4

同 水橋衛

横浜市旭区白根町1219—47

⑪出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号

⑭代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス板面に金属酸化物被膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 高温のガラス板面に熱分解により金属酸化物となり得る金属化合物と、有機溶媒とを含む被膜形成溶液をスプレーして熱分解により金属酸化物被膜を形成せしめる方法において上記被膜形成溶液の有機溶媒として有機ケイ素化合物を用いることを特徴とするガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。
- (2) 有機ケイ素化合物として、ジメチルポリシロキサンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。
- (3) 有機ケイ素化合物としてメチルフェニルポリシロキサンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。
- (4) 有機ケイ素化合物として、変成シリコン

オイルを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラス板表面に金属酸化物被膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は爆発危険性の少ないガラス板表面への金属酸化物被膜の形成方法に関するものである。

ガラス板表面にFe, Cr, Co, Sn, Ti, In, Pbなどの透明性の高い金属酸化物被膜を形成したものは熱反射ガラス、電導性ガラスなどとして知られている。このような金属酸化物被膜付きガラス板は、普通、高温のガラス板面に金属酸化物被膜となり得る被膜形成溶液をスプレーして熱分解を行なわしめて被膜を形成して製造される。このスプレー法による場合、被膜形成溶液の溶媒としてアルコール、ベンゼン、トルエンなどの有機溶剤を使用するのが一般的であるが、従来の有機溶剤は可燃性であり、かつ、爆発性があるため、スプレー室内の雰囲気制御が難しく、又しばしばスプレー室内において有

機溶剤が爆発するという欠点があつた。特にフ  
ロート法ガラス製造方法により成形されたガラ  
スリボン面に金属酸化物被膜を上記スプレー法  
により形成する場合には、フロートバス内ある  
いは徐冷炉内の高温ガスにより有機溶剤が引火  
して爆発する危険性が一層高い。

本発明はかかる点を解決することを目的とし  
て研究の結果、被膜形成溶液の溶媒に有機ケイ  
素化合物を用いることで、爆発の危険性を抑え  
ることができるとともに、金属酸化物被膜の耐  
酸性、耐アルカリ性、耐擦傷性の向上と光学性  
能の調節をすることができることを見出し、本  
発明として提案するに至つたものである。

即ち、本発明は、高温のガラス板面に金属酸  
化物となり得る化合物と、有機溶媒とを含む被  
膜形成溶液をスプレーして熱分解により金属酸  
化物被膜を形成せしめる方法において、上記被  
膜形成溶液の有機溶媒として有機ケイ素化合物  
を用いることが特徴とするガラス板表面に金属  
酸化物被膜を形成する方法に関するものである。

ンなどのシリコンオイル、アミノ変性、ポリ  
エーテル変性、オレフィン変性、エポキシ変性、  
フッ素変性、 $\alpha$ メチルスチレン変性、アルコー  
ル変性、高級脂肪酸変性などの変性シリコン  
オイル類などが使用でき、特に引火点が150℃  
以上のものが好適である。

なお、各種有機ケイ素化合物は一種として用  
いてもよいし、数種混合して用いてもよい。

又、有機ケイ素化合物の溶媒に、場合によつ  
ては70 vol%以下のアルコール類、ベンゼン、  
トルエン等の芳香族炭化水素、カルボン酸、カル  
ボン酸エステル、メチレンクロライド、トリ  
クロロエタン、パークロロエチレン等の塩素系  
溶剤などを添加することもできる。

上記した熱分解により金属酸化物となり得る  
化合物は上記各種有機ケイ素化合物溶媒に対し  
5~70 wt%を添加するのが好ましい。

被膜形成溶液としては、特に金属のアセチル  
アセトネートをジメチルポリシロキサンあるい  
はメチルフェニルポリシロキサンの有機ケイ素

特開昭54-23614(2)

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において、ガラス板面に形成する金属  
酸化物被膜としては、熱線反射性能、電導性  
性能、色調などの要求する性能に応じて、Co, Fe,  
Cr, Sn, Ti, Mg, Ca, Mn, Pd, In, Ni, Alなど  
の金属酸化物の一種、あるいは数種組み合わせ  
て、あるいはその他に種々の添加物を加えたも  
のからなる被膜が適宜選択される。

この金属酸化物被膜を形成するに当つては、  
熱分解により金属酸化物となり得る化合物と有  
機溶媒とを含む被膜形成溶液が用意される。

金属酸化物となり得る化合物としては、高温  
のガラス板面にスプレーした時熱分解により金  
属酸化物を生成するものが好ましく、例えば上  
記金属のアルコキシド、アセチルアセトネート、  
アシレート、ハロゲン化合物、硝酸塩、その他  
各種キレート化合物が用いられる。

これら金属化合物を溶解させる溶媒としての  
有機ケイ素化合物としては、例えばジメチルポ  
リシロキサン、メチルフェニルポリシロキサ

化合物溶媒に溶かした溶液が最適である。

本発明によりガラス板面に金属酸化物被膜を  
形成する場合、450℃~700℃の温度に加熱  
されたガラス板面に被膜形成溶液をスプレー  
するのが好ましい。

従つて、所定寸法に切断されたガラス板を上  
記温度に加熱し、このガラス板に被膜形成溶液  
をスプレーしてもよいし、又、例えばフロート  
法ガラス板製造方法により成形されフロートバ  
スから取出され、移送されつつある450℃~  
650℃の温度のガラスリボン面へ被膜形成溶  
液をスプレーしてもよい。

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

600℃に加熱されたガラス板を200℃の  
空気雰囲気のスプレー室内に入れ、このガラス  
板面に下記各種組成の被膜形成溶液を空気圧5  
kg/cm<sup>2</sup>、流量400 ml/minの割合でスプレ  
ーガンによりスプレーした。この時に種々の組  
成の被膜形成溶液がスプレーされ、熱分解によ

り各種金属酸化物被膜の形成されたガラス板のそれぞれについて、耐酸性、耐アルカリ性、耐擦傷性の各種試験結果及びスプレー時の爆発状況について観察した結果を下表に示す。

#### 組成 1.

チタニウムアセチルアセトネート 20.0 vol%  
ジメチルポリシロキサン(粘度10cs) 80.0 vol%

#### 組成 2.

オクチン酸スズ 35.0 vol%  
ジメチルポリシロキサン(粘度30cs) 65.0 vol%

#### 組成 3.

チタニウムアセチルアセトネート 20.0 vol%  
ジメチルポリシロキサン(粘度50cs) 50.0 vol%  
エチルアルコール 30.0 vol%

#### 組成 4.

Crアセチルアセトネート 10.0 g  
Feアセチルアセトネート 4.0 g  
メチルフェニルシロキサン(粘度100cs) 50.0 cc  
ベンゼン 50.0 cc

特開昭54-23614(3)

#### 組成 5.

Crアセチルアセトネート 2.5 g  
Feアセチルアセトネート 1.9 g  
Coアセチルアセトネート 7.5 g  
メチルフェニルシロキサン(粘度100cs) 50 cc  
メチレンクロライド 50 cc

#### 比較例

チタニウムアセチルアセトネート 20.0 vol%  
ベンゼン 80.0 vol%

組成	性能試験 耐酸性 $\Delta T(^\circ\text{C})$	耐アルカリ性 $\Delta T(^\circ\text{C})$	耐擦傷性 $\Delta T(^\circ\text{C})$	爆発状況
組成 1	1.5	0.5	1.3	燃焼、爆発は生じない
組成 2	1.3	0.3	1.5	"
組成 3	1.2	1.5	1.7	"
組成 4	1.0	0.2	1.8	"
組成 5	0.9	0.1	1.2	"
比較例	2.5	6.3	3.5	燃焼及び爆発した

#### ○耐酸性テスト

90℃の0.1N硝酸溶液中に2分浸漬するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。(ΔT%)

#### ○耐アルカリ性テスト

90℃の0.1N苛性ソーダ溶液中に2時間浸漬するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。

#### ○耐擦傷性テスト

カオリンをフエルトにより335g/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて500回擦傷するものであり、その前後の可視光線透過率の変化を表わしたものである。

代理人 内 田 明  
代理人 秋 原 亮 一